

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/018606

International filing date: 07 October 2005 (07.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-307078  
Filing date: 21 October 2004 (21.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 November 2005 (17.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年10月21日

出願番号  
Application Number: 特願2004-307078

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

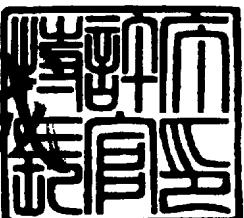
出願人  
Applicant(s): シナノケンシ株式会社

J P 2004-307078

2005年11月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 鳴 誓



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0460285  
【提出日】 平成16年10月21日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 1/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子1078 シナノケンシ株式会社  
内  
【氏名】 市来 浩一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000106944  
【氏名又は名称】 シナノケンシ株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100077621  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 綿貫 隆夫  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092819  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 堀米 和春  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 006725  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9702285

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

複数種の金属によって形成されていると共に、前記複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得た複合金属体であって、

該複合金属体には、カーボンナノチューブが分散されていることを特徴とする複合金属体。

【請求項 2】

カーボンナノチューブは、金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入されている請求項 1 記載の複合金属体。

【請求項 3】

修飾金属粒子が、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得られた修飾金属粒子である請求項 2 記載の複合金属体。

【請求項 4】

複数種の金属から成る金属体中に、カーボンナノチューブが分散されている複合金属体を製造する際に、

該複数種の金属に含まれる一種の金属で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体を形成した後、

前記修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸することを特徴とする複合金属体の製造方法。

【請求項 5】

修飾金属粒子として、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得た修飾金属粒子を用いる請求項 4 記載の複合金属体の製造方法。

【請求項 6】

溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いる請求項 4 又は請求項 5 記載の複合金属体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】複合金属体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は複合金属体及びその製造方法に関し、更に詳細にはカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体は、下記特許文献1に提案されている。

この複合金属体を製造する際に、直径が200～1000nmの金属粒子と直径が5～20nmのカーボンナノチューブとを単純に混合しても、両者の粒径差が極めて大きいため、両者が均一に混合された混合物を得ることは困難である。

このため、特許文献1では、金属粒子を溶かした酸溶液にカーボンナノチューブを添加し分散した後、乾燥し焼結することによって複合金属体を得ている。

【0003】

かかる特許文献1に提案されている複合金属体の製造方法は、その工程が極めて厄介であり、長時間を要し、複合金属体の製造コストが高価となる欠点が存在する。

この特許文献1の複合金属体の製造方法に対し、本出願人は、下記非特許文献1において、図5に示すカーボンナノチューブと銅等の金属とから成り、カーボンナノチューブの端部がウニ状に突出した修飾金属粒子を、カーボンナノチューブを特殊な分散剤により分散した金属イオンを含有する電解液を用いた電解法によって得ることができること、及びかかる修飾金属粒子を熱圧着して放熱性に優れた複合金属体を形成できることを提案した。

【特許文献1】特開2000-223004号公報

【非特許文献1】平成15年9月2日発行の信濃毎日新聞

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

非特許文献1によれば、金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体を容易に得ることができる。

ところで、修飾金属粒子を電解法によって容易に得ることができる金属粒子（例えば銅粒子）と、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属粒子（例えばアルミニウム粒子や合金粒子）とが存在することが知られている。

しかし、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属には、アルミニウムの様に、構造体の軽量化等を図る場合に必要な金属が存在する。

この様に、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体であっても、複合金属体中にカーボンナノチューブを分散できれば、優れた放熱性の他に種々の物性を有する複合金属体を得ることができる。

そこで、本発明の課題は、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記課題を解決すべく検討を重ねたところ、電解法によって得られた、銅等から成る金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子（以下、単に修飾金属粒子と称することがある）を圧縮成形して多孔体とした後、この多孔体を、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難なアルミニウムを溶融した溶融アルミニウムに浸漬し、多孔体内に溶融アルミニウム含浸することによって、多孔体内に含浸したアルミニウム中にもカーボンナノチューブを分散できることを見出し、本

発明に到達した。

#### 【0006】

すなわち、本発明は、複数種の金属によって形成されていると共に、前記複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得た複合金属体であって、該複合金属体には、カーボンナノチューブが分散されていることを特徴とする複合金属体にある。

かかる本発明において、カーボンナノチューブを、金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入することによって、圧縮成形する際にも、カーボンナノチューブと金属粒子との分離を防止できる。

この修飾金属粒子としては、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得られた修飾金属粒子を好適に用いることができる。

#### 【0007】

また、本発明は、複数種の金属から成る金属体中に、カーボンナノチューブが分散されている複合金属体を製造する際に、該複数種の金属を構成する一種の金属で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体とした後、前記修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸することを特徴とする複合金属体の製造方法にある。

かかる本発明において、修飾金属粒子として、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得た修飾金属粒子を好適に用いることができる。

更に、溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いることによって、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属であっても、カーボンナノチューブを容易に分散できる。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

複数種の金属粒子とカーボンナノチューブとを単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程中でカーボンナノチューブは凝集して金属粒子と容易に分離する。このため、複数種の金属から成る金属体中にカーボンナノチューブが分散されている複合金属体を得ることは極めて困難である。

この点、本発明によれば、複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属で形成された金属粒子であって、この金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を圧縮成形して得た多孔体を、この修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融して得た溶融金属に浸漬し、多孔体内に溶融金属を含浸する。

このため、修飾金属粒子を電解法によって形成し難い金属も溶融金属として多孔体内に含浸でき、複数種の金属から成る金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体を容易に得ることができる。

かかる本発明によれば、電解法によって修飾金属粒子を形成し難いものの、修飾金属粒子を形成する金属と異なる物性を有する金属を溶融して得た溶融金属中に、修飾金属粒子を圧縮成形して得た多孔体を浸漬することによって、一種類の修飾金属粒子のみから成る成形体と異なる物性を呈する複合金属体を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本発明に係る複合金属体の一例の概要を図1に示す。図1に示す複合金属体10は、金属12から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得たものであって、二種の金属12、14によって形成されている。この複合金属体10は、圧縮成形した後、得られた多孔体を必要に応じて焼成してもよい。

かかる複合金属体10は、二種の金属12、14から成る金属体中にカーボンナノチュ

ープ 16, 16···が分散されていることが肝要である。

複合金属体 10 中にカーボンナノチューブ 16, 16···が凝集し偏在している場合には、複合金属体 10 の電気伝導率や熱伝導率等の物性をカーボンナノチューブ 16, 16···の混合によって充分に向上できない。

### 【0010】

ところで、金属 12 から成る金属粒子、金属 14 から成る金属粒子及びカーボンナノチューブ 16, 16···を単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程中でカーボンナノチューブ 16, 16···は金属粒子と容易に分離する。両者の粒径差及び比重差が極めて大きいからである。

このため、本発明では、図 2 に示す修飾金属粒子 18 及び／又は図 3 に示す修飾金属粒子 20 を用いる。図 2 に示す修飾金属粒子 18 は、粒子状の金属粒子 22 の外周面を、カーボンナノチューブ 16, 16···の少なくとも一部が外方に突出して修飾しているものである。

また、図 3 に示す修飾金属粒子 20 は、纖維状の金属纖維 24 の外周面を、カーボンナノチューブ 16, 16···の少なくとも一部が外方に突出して修飾しているものである。

かかる図 2 及び図 3 に示す修飾金属粒子 18, 20 は、それぞれ単独に用いることができ、両者を併用してもよい。

かかる図 2 及び図 3 に示す修飾金属粒子 18, 20 では、カーボンナノチューブ 16, 16···は、その基部側が金属粒子 22 又は金属纖維 24 に埋没して先端側が突出している状態及び／又はその両端側が金属粒子 22 又は金属纖維 24 に埋没して中途部が露出している状態にある。

尚、カーボンナノチューブ 16, 16···の一部は、その全体が金属粒子 22 又は金属纖維 24 に埋没している。

### 【0011】

かかる修飾金属粒子 18, 20 に用いるカーボンナノチューブ 16 は、単層、多層どちらでもよく、その一端または両端がフラー・レン状のカップで閉ざされていてもよい。

更に、カーボンナノチューブ 16 は、その長さが直径の 100 倍以上あるチューブ状の形態である。

このカーボンナノチューブ 16 は、その直径が数 nm から数百 nm ( 例えは 300 nm ) 以下のものを用いることが好ましい。

直径が 15 nm 未満のカーボンナノチューブ 16 の場合は、導電性が低下する場合がある。この直径が 15 nm 未満のカーボンナノチューブ 16 では、その結晶構造の螺旋方向を指定するカイラルベクトルを決定する二つの整数 n と m ( カイラル指数 ) が、  $n - m = 3$  の倍数又は  $n = m$  の場合に、導電性が生じる。

### 【0012】

一方、直径が 15 nm 以上のカーボンナノチューブ 16 では、カイラル指数が上記条件以外の場合であっても導電性を呈する。

この様なカーボンナノチューブ 16 は、黒鉛のように導電性に異方性はなく、表面のあらゆる方向に電流が流れれる。

このため、カーボンナノチューブ 16 で外周面が修飾された修飾金属粒子 18, 20 では、カーボンナノチューブ 16、カーボンナノチューブ 16 同士、又は他の金属粒子と表層面で接触するため、少なくとも金属粒子 22 又は金属纖維 24 の最外層 ( 接触層 ) がカーボンナノチューブ 16 で修飾されたものであればよい。

また、カーボンナノチューブ 16 によって修飾される金属粒子 22 又は金属纖維 24 は、カーボンナノチューブ 16 によって修飾され易い金属、例えは銅から成るものであってもよい。

尚、金属粒子 22 の形状は、球形の他に、非球形や薄片状であってもよく、その形状には因われない。

### 【0013】

図 1 に示す内部構造の複合金属体 10 を得るには、先ず、図 2 及び／又は図 3 に示す修

飾金属粒子18, 20を製造する。

図2及び/又は図3に示す修飾金属粒子18, 20は、カーボンナノチューブ16, 16···を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に修飾金属粒子18, 20を含む金属粒子(金属粉)を電解析出させることによって得ることができる。

#### 【0014】

かかる修飾金属粒子18, 20としては、電解法によって金属が析出し易い金属、例えば銅から成る修飾金属粒子18, 20であれば容易に得ることができる。

これに対し、銅から成る修飾金属粒子18, 20比較して、アルミニウムから成る修飾金属粒子18, 20を、通常の条件下での電解によって得ることは困難である。

また、合金から成る修飾金属粒子18, 20でも、原則として、通常の条件下での電解によって得ることは困難である。

#### 【0015】

この様にして得られた粒子状の修飾金属粒子18, 18···及び/又は纖維状の修飾金属粒子20, 20···を、圧縮成形して多孔体を得る。この多孔体に対しては、更に必要に応じて焼成してもよい。

かかる圧縮成形の工程でも、カーボンナノチューブ16, 16···は、その一部が金属粒子22又は金属纖維24に埋没しているため、圧縮成形等の力が加えられても、金属粒子22又は金属纖維24とカーボンナノチューブ16, 16···とが分離することを防止できる。

図2に示す修飾金属粒子18, 18···を圧縮成形して得た多孔体30の概要を図4に示す。得られた多孔体30では、修飾金属粒子18, 18···同士が互いに接触していると共に、修飾金属粒子18, 18···の間に空隙32, 32···が形成されている。この空隙32内には、カーボンナノチューブ16, 16···同士が絡み合って進入している。

#### 【0016】

次いで、図4に示す内部構造の多孔体30を、粒子状の修飾金属粒子18及び/又は纖維状の修飾金属粒子20を形成する金属と異なる金属を溶融して得た溶融金属に浸漬し、多孔体30内の空隙32, 32···に溶融金属を含浸する。この場合、多孔体30を真空吸引又は加圧しつつ溶融金属に浸漬し、多孔体30内に溶融金属を強制含浸することが好みしい。

その後、溶融金属が含浸された多孔体30を溶融金属から取り出して冷却することによって、図1に示す複合金属体10を得ることができる。

図1に示す複合金属体10の金属14は、多孔体30の空隙32, 32···の各々に充填された溶融金属が冷却されて形成されたものである。かかる空隙32, 32···の各々には、カーボンナノチューブ16, 16···同士が絡み合って進入しており、金属14中にもカーボンナノチューブ16, 16···が分散されている。

このため、例えば修飾金属粒子18を容易に形成し易い銅から成る金属粒子22を用い、金属粒子22の外周面をカーボンナノチューブ16, 16···で修飾した修飾金属粒子18によって多孔体30を形成した後、溶融アルミニウムを多孔体30内に含浸することにより、銅から成る金属12とアルミニウムから成る金属14とから成り、且つカーボンナノチューブ16, 16···が分散された複合金属体10を得ることができる。

#### 【0017】

これまででは、図1に示す複合金属体10の製造方法としては、金属12から成る金属粒子22又は金属纖維24をカーボンナノチューブ16, 16···で修飾した粒子状の修飾金属粒子18及び/又は纖維状の修飾金属粒子20を圧縮成形して得た多孔体30に、金属14を溶融した溶融金属を含浸させる製造方法を説明してきたが、金属14を溶融した溶融金属に粒子状の修飾金属粒子18及び/又は纖維状の修飾金属粒子20を添加し混練することによっても得ることができる。

更に、粒子状の修飾金属粒子18及び/又は纖維状の修飾金属粒子20と金属14から成る金属粒子とを混合した後、圧縮成形して所定形状の成形品とし、この成形品を加熱し

て金属14から成る金属粒子を溶融することによっても、図1に示す複合金属体10を得ることができる。この場合、金属14の融点が修飾金属粒子18, 20を形成する金属12よりも低温であることが好ましい。

#### 【0018】

また、粒子状の修飾金属粒子18又は纖維状の修飾金属粒子20を、カーボンナノチューブ16, 16···を非酸化雰囲気中に飛散し、この非酸化雰囲気中に、溶融金属を圧電ポンプにより粒子化又は纖維化して注入することによって、金属粒子22又は金属纖維24の表面にカーボンナノチューブ16を付着、固定することにより得ることができる。

更に、カーボンナノチューブ16, 16···を混練により分散させた溶融金属を、破碎し、粒子化又は纖維化することによっても形成できる。

かかる修飾金属粒子18, 20の製造方法によれば、電解法によって修飾金属粒子18, 20を得ることが困難な金属14であっても、修飾金属粒子18, 20を得ることができる。

このため、金属12から成る粒子状の修飾金属粒子18及び／又は纖維状の修飾金属粒子20と、金属14から成る粒子状の修飾金属粒子18及び／又は纖維状の修飾金属粒子20とを混合し、圧縮成形することによって図1に示す複合金属体10を得ることができる。この場合でも、圧縮成形後に必要に応じて焼成してもよい。

#### 【0019】

以上、説明してきた図1に示す複合金属体10を用い、修飾金属粒子18, 20を形成する金属12のみを化学的に溶解又は溶融することによって除去し、金属14にカーボンナノチューブ16, 16···が分散された複合金属体としてもよい。

更に、金属12を除去した複合金属体に、金属14から成る溶融金属を含浸させてもよく、他種の金属から成る溶融金属を含浸させてもよい。

#### 【実施例1】

#### 【0020】

直径200nmのカーボンナノチューブ16, 16···を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に銅粒子を電解析出させた。この銅粒子についての電子顕微鏡写真によれば、図2に示す様に、銅粒子22の外方に一部が突出するカーボンナノチューブ16, 16···によって修飾されて成る修飾金属粒子18が得られた。

この修飾金属粒子18から成る金属粒子を圧縮成形して所定形状の成形品を得た。この成形品の断面を顕微鏡観察すると多数の間隙が形成された多孔体であった。

得られた成形品を真空吸引しつつ、750℃に保持されている溶融アルミニウムに約1時間浸漬し、成形品内に溶融アルミニウムを強制含浸させた。

次いで、溶融アルミニウムから取り出した成形品を冷却して、銅、アルミニウム及びカーボンナノチューブから成る複合金属体を得た。

この複合金属体の断面についての電子顕微鏡写真によれば、銅及びアルミニウム中にカーボンナノチューブが分散されていた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明に係る複合金属体の一例を説明する概略図である。

【図2】本発明で用いる修飾金属粒子の一例を説明する概略図である。

【図3】本発明で用いる修飾金属粒子の他の例を説明する概略図である。

【図4】修飾金属粒子を圧縮成形して得た他孔体を説明する概略図である。

【図5】従来の修飾金属粒子の電子顕微鏡写真である。

#### 【符号の説明】

#### 【0022】

10 複合金属体

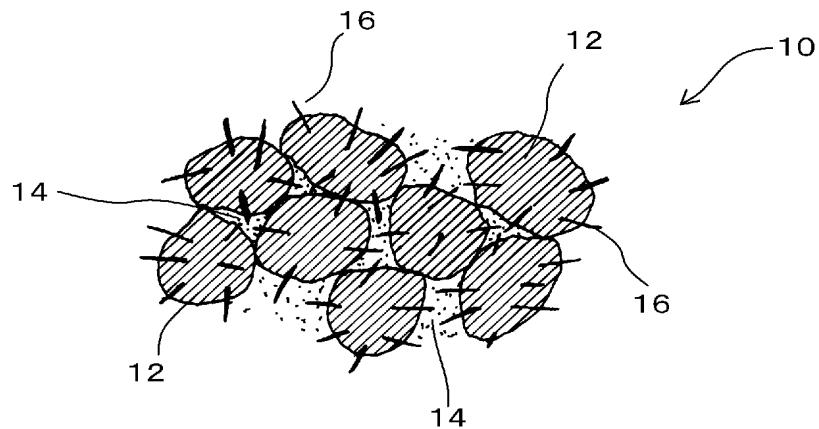
12, 14 金属

16 カーボンナノチューブ

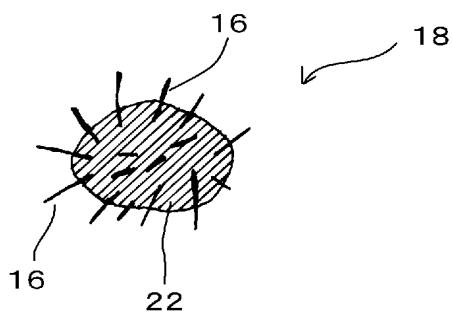
1 8 , 2 0 修飾金屬粒子  
2 2 金屬粒子 (銅粒子)  
2 4 金屬纖維  
3 0 多孔體  
3 2 空隙

【書類名】 図面

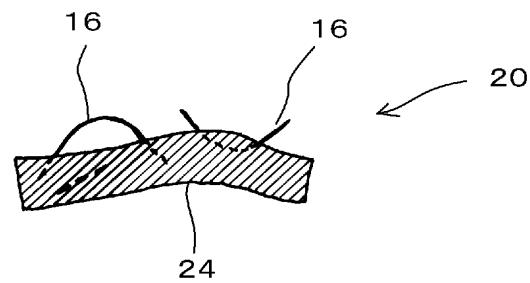
【図 1】



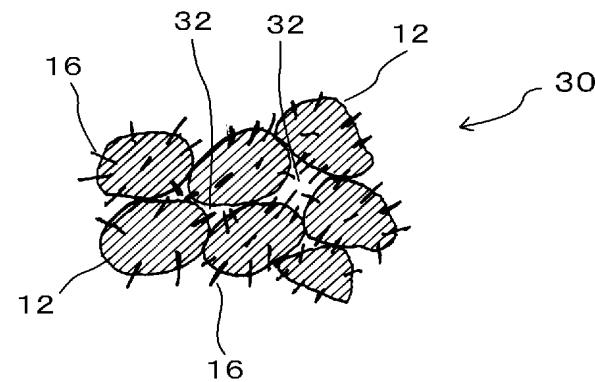
【図 2】



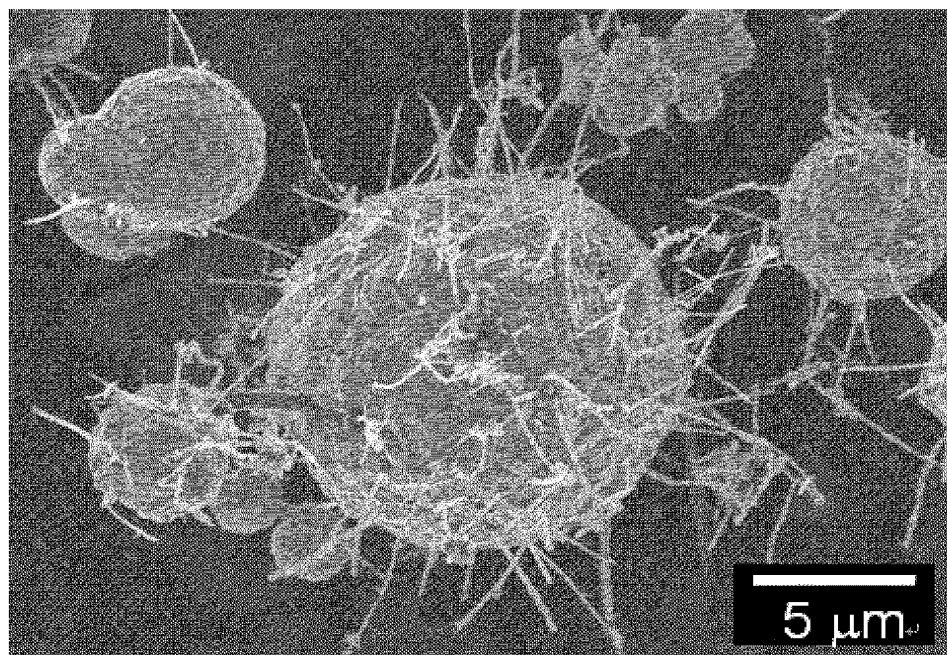
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体の製造方法を提供する。

【解決手段】金属12, 14から成る金属体中に、カーボンナノチューブ16が分散されている複合金属体10を製造する際に、該金属12で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブ16で修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体を形成した後、前記多孔体内に金属14を溶融した溶融金属を含浸することを特徴とする。

【選択図】

図1

出願人履歴

0 0 0 1 0 6 9 4 4

19900829

新規登録

長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8

シナノケンシ株式会社